



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C01B 15/013, B01J 39/04</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/54086</b>  (43) Date de publication internationale: 3 décembre 1998 (03.12.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01056</p> <p>(22) Date de dépôt international: 27 mai 1998 (27.05.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/06472 27 mai 1997 (27.05.97) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): DEVOS, Christine [FR/FR]; 1, rue Molière, F-78000 Versailles (FR). LEDON, Henry [FR/FR]; 1 bis, rue de l'Assemblée Nationale, F-78000 Versailles (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR PREPARING AN ULTRAPURE HYDROGEN PEROXIDE SOLUTION BY ION EXCHANGE IN BEDS WITH DEFINED H/D RATIO</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SOLUTION ULTRA-PURE DE PEROXYDE PAR ECHANGE IONIQUE DANS DES LITS A RAPPORTS H/D DEFINIS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for preparing an ultrapure hydrogen peroxide solution, characterised in that it includes at least a sequence which involves successively passing the solution to be purified on at least a bed of cation-exchanging adsorbents (AEC) and at least a bed of anion-exchanging adsorbents (AEA) and the adsorbent beds each have a height/diameter ratio greater than 5. The invention also concerns an installation for implementing the method.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Procédé de préparation d'une solution ultra-pure de peroxyde d'hydrogène, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une séquence incluant le passage successif de la solution à purifier, sur au moins un lit d'adsorbants échangeurs de cations (AEC) et au moins un lit d'adsorbants échangeurs d'anions (AEA) et caractérisé en ce que les lits d'adsorbants présentent chacun un rapport hauteur sur diamètre supérieur à 5. Installation pour la mise en œuvre du procédé.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

<b>AL</b>	Albanie	<b>ES</b>	Espagne	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slovénie
<b>AM</b>	Arménie	<b>FI</b>	Finlande	<b>LT</b>	Lituanie	<b>SK</b>	Slovaquie
<b>AT</b>	Autriche	<b>FR</b>	France	<b>LU</b>	Luxembourg	<b>SN</b>	Sénégal
<b>AU</b>	Australie	<b>GA</b>	Gabon	<b>LV</b>	Lettonie	<b>SZ</b>	Swaziland
<b>AZ</b>	Azerbaïdjan	<b>GB</b>	Royaume-Uni	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tchad
<b>BA</b>	Bosnie-Herzégovine	<b>GE</b>	Géorgie	<b>MD</b>	République de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbade	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tadjikistan
<b>BE</b>	Belgique	<b>GN</b>	Guinée	<b>MK</b>	Ex-République yougoslave de Macédoine	<b>TM</b>	Turkménistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grèce	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Turquie
<b>BG</b>	Bulgarie	<b>HU</b>	Hongrie	<b>MN</b>	Mongolie	<b>TT</b>	Trinité-et-Tobago
<b>BJ</b>	Bénin	<b>IE</b>	Irlande	<b>MR</b>	Mauritanie	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brésil	<b>IL</b>	Israël	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Ouganda
<b>BY</b>	Bélarus	<b>IS</b>	Islande	<b>MX</b>	Mexique	<b>US</b>	Etats-Unis d'Amérique
<b>CA</b>	Canada	<b>IT</b>	Italie	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Ouzbékistan
<b>CF</b>	République centrafricaine	<b>JP</b>	Japon	<b>NL</b>	Pays-Bas	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NO</b>	Norvège	<b>YU</b>	Yougoslavie
<b>CH</b>	Suisse	<b>KG</b>	Kirghizistan	<b>NZ</b>	Nouvelle-Zélande	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	République populaire démocratique de Corée	<b>PL</b>	Pologne		
<b>CM</b>	Cameroun			<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	Chine	<b>KR</b>	République de Corée	<b>RO</b>	Roumanie		
<b>CU</b>	Cuba	<b>KZ</b>	Kazakhstan	<b>RU</b>	Fédération de Russie		
<b>CZ</b>	République tchèque	<b>LC</b>	Sainte-Lucie	<b>SD</b>	Soudan		
<b>DE</b>	Allemagne	<b>LJ</b>	Liechtenstein	<b>SE</b>	Suède		
<b>DK</b>	Danemark	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SG</b>	Singapour		
<b>EE</b>	Estonie	<b>LR</b>	Libéria				

**Procédé de préparation d'une solution ultra-pure de peroxyde par échange ionique dans des lits à rapports H/D définis.**

L'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour les applications de hautes technologies ou les applications dans l'industrie alimentaire, dans l'hygiène, ou la santé, requiert des produits de plus en plus purs qui doivent répondre à des spécifications de plus en plus contraignantes et nombreuses. En particulier, les demandes des utilisateurs se portent vers des solutions de peroxyde d'hydrogène dans lesquelles les teneurs de chaque impureté métallique sont inférieures à une partie par milliard (ppb) et de préférence inférieures à 500 parties par mille milliard (ppt). Dans l'exposé suivant, on appellera de telles solutions, des solutions ultra-pures de peroxyde d'hydrogène.

Il est bien connu, selon l'art antérieur, qu'il est possible d'éliminer certaines impuretés par passage de la solution sur un lit d'adsorbants échangeurs d'ions. On peut citer par exemple, les polymères de type polystyrène /divinylbenzène fonctionnalisés, les silices, les aluminosilicates, en particulier les variétés à micropores contrôlés tels que les zéolithes, les charbons actifs; ces solides portent des groupes fonctionnels capables de complexer soit des cations, soit des anions. A titre d'exemples de groupes fonctionnels capable de complexer les cations, on peut citer les groupes carboxyliques, sulfoniques, phosphoniques, hydroxydes, oxyde d'amine, oxyde de phosphine, ou encore les polyoxaalkyles cycliques ou ouverts, tels que par exemple les polymères d'oxyde d'éthylène. A titre d'exemples de groupes fonctionnels capables de complexer les anions, on peut citer les groupes ammonium ou phosphonium quaternaires. Ces adsorbants peuvent également être obtenus par polymérisation d'un monomère portant un groupe fonctionnel, par exemple les acides polyméthacryliques, les acides phosphoniques, les polyvinylpyridines, les polyvinylpyrrolidones, les alcools polyvinyliques, les polylactones saponifiées ou les copolymères contenant ces motifs. Les adsorbants les plus

souvent décrits, sont, les polystyrènes gels ou réticulés possédant des groupes fonctionnels sulfoniques  $-SO_3H$  ou triméthylammonium  $(CH_3)_3N^+$ .

De nombreuses combinaisons ont été proposées telles que, 5 par exemple, résine anionique puis résine cationique ou résine cationique puis résine anionique, ou encore résine anionique puis résine cationique puis "lit mélangé" cationique + anionique; Des ajouts dans les phases interstades sont également décrits, comme par exemple, l'addition 10 d'acide pour modifier le pH ou l'addition d'agents chélatants, tels que les dérivés aminométhylène-carboxyliques ou aminométhylène-phosphoniques.

Il est bien connu de l'homme du métier que l'emploi 15 d'adsorbants échangeurs d'anions présente de grandes difficultés de mise en œuvre pour la purification du peroxyde d'hydrogène. En particulier, la forme hydroxyde, sous laquelle ces produits sont généralement disponibles industriellement, ne peut être utilisée directement à cause de sa trop forte basicité, conduisant à une décomposition 20 importante du peroxyde d'hydrogène. De nombreuses publications décrivent l'utilisation d'adsorbants échangés par les ions carbonate ou bicarbonate, moins basiques, pour limiter la décomposition d'hydrogène, sans toutefois la supprimer complètement.

25 La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une solution ultra-pure de peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce qu'il comprend au moins une séquence incluant le passage successif de la solution à purifier, sur au moins un lit d'adsorbants échangeurs de cations (AEC) et 30 au moins un lit d'adsorbants échangeurs d'anions (AEA) et caractérisé en ce que les lits d'adsorbants présentent chacun un rapport hauteur sur diamètre supérieur à 3.

La présente invention a notamment pour objet un procédé tel que défini précédemment, pour lequel ledit rapport est 35 notamment compris entre 5 et 10 et, plus particulièrement environ égal à 6.

Les débits de solution de peroxyde d'hydrogène, exprimés en volume de solution/heure passée par volume de lit

d'adsorbant, peuvent varier entre 0,5 et 100, de préférence de 1 à 50 et plus particulièrement de 10 à 30. La solution de peroxyde d'hydrogène à épurer selon la présente invention est une solution aqueuse industrielle ayant une concentration de 1 à 70% en poids et de préférence de 5 à 50% en poids. Les adsorbants sont choisis parmi ceux qui sont décrits ci-dessus.

De préférence, les adsorbants échangeurs d'anions seront alimentés en mode ascendant, tandis que les adsorbants échangeurs de cations seront alimentés en mode descendant. Il est possible de définir les géométries des lits pour que les débits et/ou les vitesses spatiales vraies dans chaque adsorbant soient optimisées. Il est également possible de travailler sous pression. De préférence, on choisira une pression de travail inférieure à 5 atm relatifs.

La température de la solution à purifier selon le procédé tel que décrit précédemment, est inférieure ou égale à 30°C et, de préférence, comprise entre -10°C et +10°C.

Dans une variante préférée du procédé, au moins un lit d'adsorbants échangeurs d'anions contient des ions carboxylate de formule R-COO<sup>-</sup> dans lequel R représente un atome d'hydrogène, un radical aryle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux aryle et alkyle étant soit non substitué soit substitué par un ou plusieurs atomes de fluor. Par ion carboxylate de formule R-COO<sup>-</sup>, on entend notamment l'ion trifluoroacétate ou l'ion benzoate, l'ion formate, l'ion acétate, l'ion fluoroacétate et, de préférence, l'ion acétate.

Dans une variante du procédé tel que défini précédemment, il comprend en amont ou en aval de séquences de passage sur les lits d'adsorbants échangeurs d'ions de la solution à purifier, une ou plusieurs étapes de purification telles que par exemple la distillation l'extraction liquide, la cristallisation, l'absorption, la filtration, l'ultra-filtration, la nanofiltration, ou l'osmose inverse. Le cas échéant la solution initiale est préalablement mise au titre désiré puis purifiée

Selon le degré de pureté et de dilution de la solution de peroxyde d'hydrogène à purifier, on met en oeuvre une ou plusieurs de ces étapes complémentaires.

Dans une première variante préférée de la présente invention, la solution de peroxyde d'hydrogène industrielle à purifier qui est à une concentration de 30 % à 70 %, en poids, est préalablement distillée et mise au titré désiré, puis épurée sur au moins deux lits d'adsorbants échangeurs d'ions, selon la séquence objet de la présente invention.

10 Selon une deuxième variante du procédé de purification, objet de la présente invention, une solution de peroxyde d'hydrogène de qualité industrielle ou de qualité dite "alimentaire" ayant une concentration d'environ 50 à 70 % en poids subit le traitement préalable suivant : une première 15 étape de distillation/concentration pour obtenir un condensat ayant une concentration supérieure à 80%, plus une première purification par cristallisation à basse température et l'élimination du surnageant. Les cristaux recueillis sont lavés, essorés, puis fondus et la solution obtenue est diluée 20 à 30 ou 35% par de l'eau déionisée de qualité électronique ultra-pure.

Dans une troisième variante préférée de la présente invention, en particulier, si la teneur en carbone de la solution de peroxyde d'hydrogène est une contrainte faisant 25 partie intégrante des spécifications exigées, un second lit d'adsorbant échangeurs d'anion pourra être ajouté à la chaîne de purification pour retenir les ions carboxylates libérés par la complexation des impuretés métalliques dans le premier lit d'adsorbant échangeurs d'anions.

30 On peut ainsi très facilement obtenir, à partir d'une qualité banale industrielle, une solution de peroxyde d'hydrogène de qualité "électronique" contenant moins de 200 ppt de chacun des cations métalliques des colonnes IA à VIIA (à l'exclusion de l'oxygène) et des colonnes IB à VIII du 35 tableau de la classification périodique des éléments.

A titre d'illustration du procédé de purification, objet de la présente invention, on peut citer par exemple

l'enchaînement de séquences : AEA(acétate)/AEC/AEA (bicarbonate) ou carbonate/AEC.

L'invention a aussi pour objet une installation pour la mise en oeuvre du procédé tel que défini précédemment.

5 Dans une variante préférée de la présente installation, les lits d'adsorbants échangeurs d'anions sont alimentés en mode ascendant et les lits d'adsorbants échangeurs de cations sont alimentés en mode descendant.

10 Dans une autre variante préférée de l'installation, celle-ci est située sur le site du client tel que, par exemple, un site de fabrication de composants électroniques, et relié directement au point d'utilisation du peroxyde d'hydrogène par celui-ci.

15 Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

EXEMPLES :

a) Exemple comparatif

Une unité de purification comporte deux colonnes remplies 20 respectivement de 3 litres d'une résine échangeuse d'anions DOWEX Monosphère A 550 UPE qui a été préalablement échangée par une solution de bicarbonate de sodium et lavée à l'eau et 25 3 litres d'une résine échangeuse de cations DOWEX Monosphère C 650 UPN. Le diamètre des colonnes est environ égal à 11, 7 centimètres, ce qui donne une hauteur de lit de 28 centimètres, soit un rapport , hauteur/diamètre égal à 2,6. On introduit en mode ascendant, dans la première colonne (AEA), puis en mode descendant dans la deuxième colonne (AEC) 30 une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30% en poids (solution A), obtenue par dilution par de l'eau ultra-pure d'une solution commerciale à 60% en poids (solution B), avec un débit de 130 litres par heure; la solution purifiée, obtenue à la sortie de la colonne (AEC), subit un nouveau 35 passage selon la séquence (AEA) puis (AEC) sur les mêmes résumés. Le temps de passage global de la solution à traiter sur un lit est donc ainsi de 1,2 minute. On obtient la solution C. les concentrations en ppt dans des principaux éléments critiques sont les suivantes:

	Na	Al	Ca	Fe
Solution A	300 000	59 000	8 000	2 600
Solution C	90	520	80	190

b) Exemple selon l'invention

En utilisant le même matériel, mais en travaillant avec  
 5 7,6 litres dans chacun des lits, ce qui correspond à une  
 hauteur d'environ 71 centimètres et à un rapport hauteur du  
 lit/diamètre égal à environ 6, 960 litres d'un nouveau lot de  
 solution A sont purifiés à raison de 140 litres par heure, ce  
 qui correspond à un temps de séjour de 1,3 minutes équivalent  
 10 à celui de l'exemple comparatif. L'analyse des éléments  
 critiques donne les résultats suivants :

	Na	Al	Ca	Fe
Solution A	476 000	77 000	16 700	5 900
Solution C	65	290	53	51

15 Ces résultats montrent bien l'avantage qu'il y a à mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. On peut alors obtenir des solutions ultra-pures de peroxyde d'hydrogène contenant moins de 500 ppt en chacun des cations métalliques des colonnes IA à VIIA , et des colonnes IB à VIII du tableau  
 20 de la classification périodique des éléments.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une solution ultra-pure de peroxyde d'hydrogène caractérisé en ce qu'il comprend au moins une séquence incluant le passage successif de la solution à purifier, sur au moins un lit d'adsorbants échangeurs de cations (AEC) et au moins un lit d'adsorbants échangeurs d'anions (AEA) et caractérisé en ce que les lits d'adsorbants présentent chacun un rapport hauteur sur diamètre supérieur ou égal à 5.

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, pour lequel ledit rapport est notamment compris entre 5 et 10 et plus particulièrement environ égal à 6.

3. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, comprenant en amont et/ou en aval de la séquence de passage sur les lits d'adsorbants échangeurs d'ions de la solution à purifier, une ou plusieurs étapes de purification telle que la distillation, l'extraction liquide, la cristallisation, l'absorption, la filtration, l'ultra-filtration, la nanofiltration, ou l'osmose inverse et si désiré une mise au titre préalable de la solution initiale à purifier.

4. Procédé tel que défini à la revendication 3 dans lequel la solution de peroxyde d'hydrogène industrielle à purifier, qui est à une concentration de 30 % à 70 % en poids, est préalablement distillée et mise au titre désiré.

5. Procédé tel que défini à la revendication 3 dans lequel une solution de peroxyde d'hydrogène de qualité industrielle ou de qualité dite "alimentaire" ayant une concentration d'environ 50 à 70% en poids subit le traitement préalable suivant : une première étape de distillation/concentration pour obtenir un condensat ayant une concentration supérieure à 80%, plus une première purification par cristallisation à basse température et l'élimination du surnageant. Les cristaux recueillis sont lavés, essorés, puis fondus et la solution obtenue est diluée à 30 ou 35% par de l'eau déionisée de qualité électronique ultra-pure.

6. Procédé tel que défini à l'une des revendication 1 à 5 caractérisé en ce qu'au moins un lit d'adsorbant échangeur d'anions contient des ions carboxylate de formule R-COO<sup>-</sup> dans lequel R représente un atome d'hydrogène, un radical aryle comportant de 6 à 10 atomes de carbone, ou un radical alkyle comportant de 1 à 4 atomes de carbone, lesdits radicaux aryle et alkyle étant soit non substitués soit substitués par un ou plusieurs atomes de fluor.

7. Procédé tel que défini à la revendication 6 pour lequel l'ion R-COO<sup>-</sup> est l'ion formate, l'ion acétate, l'ion fluoroacétate, l'ion trifluoroacétate ou l'ion benzoate et de préférence l'ion acétate.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend deux séquences successives dont la première inclut un passage de la solution de peroxyde d'hydrogène à purifier sur un lit d'adsorbant échangeurs d'anions contenant des ions acétate, suivi d'un passage sur un lit d'adsorbants échangeurs de cations, et la deuxième inclut un passage sur un lit d'adsorbants échangeurs d'anions contenant des ions bicarbonate ou carbonate et un passage sur un lit d'adsorbant échangeur de cations.

9. Installation pour la mise en oeuvre du procédé tel que décrit à l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est située sur le site d'utilisation de la solution ultra-pure de peroxyde d'hydrogène et, notamment, sur le site de fabrication de composants électroniques.

10. Installation telle que décrite à la revendication 9 dans laquelle les lits d'adsorbants échangeurs d'anions sont alimentés en mode ascendant et les lits d'adsorbants échangeurs de cations sont alimentés en mode descendant.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 98/01056

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C01B15/013 B01J39/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 3 074 782 A (R. E. MEEKER ET AL.) 22 January 1963 see column 3, line 15 - column 4, line 3 see column 8, line 60 - column 13, line 60 ---	1-4, 9, 10
Y	DD 51 025 A (S. RICHTER) 22 October 1966 see example ---	1-4, 9, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 July 1997 & JP 09 071406 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 18 March 1997 see abstract ---	1, 4, 6-10
A	EP 0 774 442 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21 May 1997 see page 3, line 49 - line 58 see page 5, line 17 - line 48 ---	1, 4, 9, 10
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 August 1998

Date of mailing of the international search report

03/09/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International Application No  
PCT/FR 98/01056**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 39237 A (STARTEC VENTURES INC ;HOFFMAN JOE G (US); CLARK R SCOT (US)) 12 December 1996 see page 7, line 27 - page 8, line 26 -----	1,4,9,10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR 98/01056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
US 3074782	A 22-01-1963	NONE			
DD 51025	A	NONE			
EP 0774442	A 21-05-1997	JP US	9142812 A 5733521 A		03-06-1997 31-03-1998
WO 9639237	A 12-12-1996	WO AU AU AU AU AU AU AU AU AU EP EP EP EP EP EP EP EP EP EP EP EP WO WO WO WO WO WO	9639358 A 2862495 A 6093496 A 6103696 A 6161896 A 6161996 A 6178196 A 6329096 A 6333896 A 0830316 A 0835168 A 0836524 A 0833705 A 0835169 A 0836719 A 0831978 A 0836536 A 9639263 A 9641687 A 9639264 A 9639265 A 9639266 A 9639651 A		12-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 09-01-1997 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 25-03-1998 15-04-1998 22-04-1998 08-04-1998 15-04-1998 22-04-1998 01-04-1998 22-04-1998 12-12-1996 27-12-1996 12-12-1996 12-12-1996 12-12-1996 12-12-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°  
PCT/FR 98/01056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C01B15/013 B01J39/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C01B B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 3 074 782 A (R. E. MEEKER ET AL.) 22 janvier 1963 voir colonne 3, ligne 15 - colonne 4, ligne 3 voir colonne 8, ligne 60 - colonne 13, ligne 60 ---	1-4, 9, 10
Y	DD 51 025 A (S. RICHTER) 22 octobre 1966 voir exemple ---	1-4, 9, 10
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 007, 31 juillet 1997 & JP 09 071406 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 18 mars 1997 voir abrégé ---	1, 4, 6-10

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26 août 1998

03/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van der Poel, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D	nde internationale No
PCT/FR 98/01056	

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 774 442 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21 mai 1997 voir page 3, ligne 49 - ligne 58 voir page 5, ligne 17 - ligne 48 -----	1,4,9,10
A	WO 96 39237 A (STARTEC VENTURES INC ; HOFFMAN JOE G (US); CLARK R SCOT (US)) 12 décembre 1996 voir page 7, ligne 27 - page 8, ligne 26 -----	1,4,9,10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01056

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3074782 A	22-01-1963	AUCUN	
DD 51025 A		AUCUN	
EP 0774442 A	21-05-1997	JP 9142812 A US 5733521 A	03-06-1997 31-03-1998
WO 9639237 A	12-12-1996	WO 9639358 A AU 2862495 A AU 6093496 A AU 6103696 A AU 6161896 A AU 6161996 A AU 6178196 A AU 6329096 A AU 6333896 A EP 0830316 A EP 0835168 A EP 0836524 A EP 0833705 A EP 0835169 A EP 0836719 A EP 0831978 A EP 0836536 A WO 9639263 A WO 9641687 A WO 9639264 A WO 9639265 A WO 9639266 A WO 9639651 A	12-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 09-01-1997 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 24-12-1996 25-03-1998 15-04-1998 22-04-1998 08-04-1998 15-04-1998 22-04-1998 01-04-1998 22-04-1998 12-12-1996 27-12-1996 12-12-1996 12-12-1996 12-12-1996 12-12-1996